

PCT/JP03/15104

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

15. 1. 2004

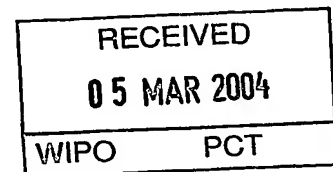
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 2月 3日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-026330
[ST. 10/C]: [JP2003-026330]

出 願 人
Applicant(s): 積水化学工業株式会社

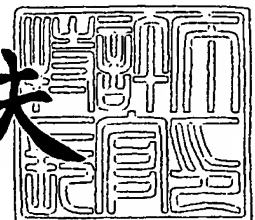


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 2月20日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 03P00097

【提出日】 平成15年 2月 3日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09J 7/02

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府三島郡島本町百山 2 - 1 積水化学工業株式会社
内

【氏名】 福井 弘司

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市北区西天満 2 - 4 - 4 積水化学工業株式
会社内

【氏名】 江南 俊夫

【特許出願人】

【識別番号】 000002174

【氏名又は名称】 積水化学工業株式会社

【代表者】 大久保 尚武

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002-349194

【出願日】 平成14年11月29日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005083

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 加熱消滅性接着シート

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 未架橋のポリアルキレングリコール又はポリアルキレングリコールをセグメントとして含む未架橋の共重合体からなり、基材により補強された加熱消滅性接着シートであって、

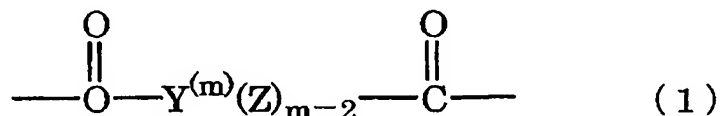
100℃以下の温度ではシート形状を維持し、かつ、150～300℃の温度に加熱することにより10分以内にシート重量の95%以上が消滅することを特徴とする加熱消滅性接着シート。

【請求項 2】 架橋されたポリアルキレングリコール又はポリアルキレングリコールをセグメントとして含む架橋された共重合体からなる加熱消滅性接着シートであって、

100℃以下の温度ではシート形状を維持し、かつ、150～300℃の温度に加熱することにより10分以内にシート重量の95%以上が消滅することを特徴とする加熱消滅性接着シート。

【請求項 3】 ポリアルキレングリコールをセグメントとして含む架橋された共重合体は架橋性シリル基を有するものであって、下記式(1)で表される光反応触媒を用いてシリル架橋されたものであることを特徴とする請求項 2 記載の加熱消滅性接着シート。

【化 1】



式中、 m は2～5の整数を表し、 $\text{Y}^{(m)}$ は周期表のIVB族、VB族又はVIB族の原子を表し、 Z は水素基、炭化水素基、メルカプト基、アミノ基、ハロゲン基、アルコキシ基、アルキルチオ基、カルボニルオキシ基又はオキシ基を表す。

【請求項 4】 光反応触媒は、ジアシルホスフィンオキサイド又はその誘導体であることを特徴とする請求項 3 記載の加熱消滅性接着シート。

【請求項 5】 ポリアルキレングリコールは、ポリオキシプロピレンと、ポリオキシエチレン及び／又はポリオキシテトラメチレンとの混合樹脂であることを特徴とする請求項 1、2、3 又は 4 記載の加熱消滅性接着シート。

【請求項 6】 混合樹脂中のポリオキシプロピレンの含有率が 50 重量%以上であることを特徴とする請求項 5 記載の加熱消滅性接着シート。

【請求項 7】 ポリアルキレングリコール又はポリアルキレングリコールをセグメントとして含む共重合体は、数平均分子量が 5000～500万であることを特徴とする請求項 1、2、3、4、5 又は 6 記載の加熱消滅性接着シート。

【請求項 8】 更に、有機過酸化物を含有することを特徴とする請求項 1、2、3、4、5、6 又は 7 記載の加熱消滅性接着シート。

【請求項 9】 粘着性を有することを特徴とする請求項 1、2、3、4、5、6、7 又は 8 記載の加熱消滅性接着シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、通常の使用温度では劣化や分解が起こりにくくシート形状を維持し、比較的低温で加熱することにより短時間のうちに消滅する加熱消滅性接着シートに関する。

【0002】

【従来の技術】

従来より、粘着性の接着テープは、組立工程中の部品同士や部品と筐体、部品と基板とを接合する際に所定位置に仮固定する用途や、加工や搬送中に傷つきやすい表面を保護するために表面に貼り付けたりする用途等に用いられている。しかし、粘着性の接着テープを仮固定や表面保護に用いた場合、剥離することが困難であったり、剥離の際に被着体を傷つけたり、糊残りをしてしまうことがあるという問題点があった。

【0003】

また、近年、車両、家電、建材のリサイクルが行われるようになり、粘着剤を利用した接合部材についてもリサイクル対応が迫られている。通常、樹脂よりなる

粘着剤は400℃以上に加熱すれば容易に溶融又は分解して接合部材を解体することができるが、このような高温に加熱した場合、部材自体も劣化又は変性する場合が多く、解体した部材をリサイクルすることができないことがあるという問題があった。

【0004】

また、接着シートを利用した転写シートは、シート上に配置させた複数の部品を一度に転写できることから、効率のよい転写方法として利用されている。更に、接着シートは転写させる部品の補強材料としても利用することもでき、例えば、極薄の半導体ウエハや半導体チップ等の脆弱な部品を損傷なく転写させることもできる。ここで、転写シートには、転写前には被着体に対して高い接着力を持ち、転写時には容易に剥離できることが求められる。

このように、必要な間は高い接着力を持ち、一方、剥離時には容易に剥離する接着シートは多くの用途において求められている。

【0005】

このような接着シートとしては、例えば、加熱発泡型接着シート、熱硬化型接着シート、光硬化型接着シート等の粘着剤に刺激を与えることにより粘着力を低減させることのできる接着シートが知られていた。しかしながら、これらの接着シートを用いても低減可能な粘着力には限界があり、現実には、転写前に充分には高い接着力を持たないか、又は、転写時に粘着力が充分には低減されないものであった。

【0006】

また、特許文献1には、700℃以下かつ30分間以下の加熱処理により、シート重量が95%以上消滅する加熱消滅性接着シートが開示されている。この加熱消滅性接着シートを用いれば、加熱することによりシート自身を消滅させることができる。しかしながら、特許文献1における開示によればこの加熱消滅性接着シートはブラウン管の防爆処理に耐えることができ、短時間であれば450～550℃で加熱しても消滅しないとされている。このことから、450℃以下の温度では消滅するまでに十数分の時間を要すると考えられる。このような高温で長時間加熱した場合、被着体も劣化又は変性してしまうことが考えられた。

【0007】

【特許文献1】

特開平11-293207号公報

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記現状に鑑み、通常の使用温度では劣化や分解が起こりにくくシート形状を維持し、比較的低温で加熱することにより短時間のうちに消滅する加熱消滅性接着シートを提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明1は、未架橋のポリアルキレングリコール又はポリアルキレングリコールをセグメントとして含む未架橋の共重合体からなり、基材により補強された加熱消滅性接着シートであって、100℃以下の温度ではシート形状を維持し、かつ、150～300℃の温度に加熱することにより10分以内にシート重量の95%以上が消滅する加熱消滅性接着シートである。

【0010】

本発明2は、架橋されたポリアルキレングリコール又はポリアルキレングリコールをセグメントとして含む架橋された共重合体からなる加熱消滅性接着シートであって、100℃以下の温度ではシート形状を維持し、かつ、150～300℃の温度に加熱することにより10分以内にシート重量の95%以上が消滅する加熱消滅性接着シートである。

【0011】

以下に本発明を詳述する。

本発明1の加熱消滅性接着シートは、ポリアルキレングリコール又はポリアルキレングリコールをセグメントとして含む共重合体からなるものである。

上記ポリアルキレングリコールとしては特に限定されないが、例えば、ポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシテトラメチレングリコール等が挙げられる。なかでも、ポリオキシプロピレングリコールと、ポリオキシエチレングリコール及び／又はポリオキシテトラメチレングリコ

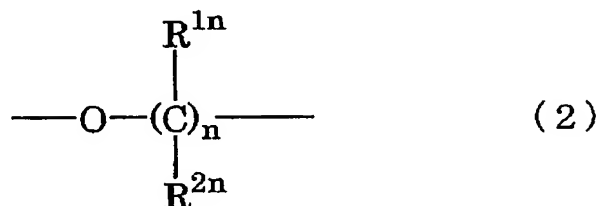
ールとの混合樹脂として用いることが好ましく、混合樹脂中のポリオキシプロピレンの含有率が50重量%以上であることがより好ましい。このような混合樹脂を用いれば、樹脂の混合割合を調整することにより、消滅する温度と消滅するまでの時間とを調整することができる。また、固形のポリオキシエチレングリコール及び／又はポリオキシテトラメチレングリコールとの混合樹脂として用いると粘着性がなく、ホットメルトタイプの樹脂シートから粘着シートまで広く性状を変えることができ好ましい。

【0012】

上記ポリアルキレングリコールをセグメントとして含む共重合体におけるポリアルキレングリコールセグメントとは、下記一般式(2)で表される繰り返し単位を2個以上有するセグメントを意味する。

【0013】

【化2】



【0014】

式(2)中、 n は1以上の整数を表し、 R^{1n} 、 R^{2n} は n 番目の置換基であって、水素、アルキル基、アリール基、アルケニル基、水酸基、カルボキシル基、エポキシ基、アミノ基、アミド基、エーテル基、エステル基からなる群より選択される1種以上を組み合わせて得られる置換基を表す。

【0015】

なお、上記一般式(2)で表される繰り返し単位が1個である場合には、本発明の加熱消滅性接着シートを加熱により完全に消滅させることが難しくなる。また、上記一般式(2)で表される繰り返し単位を2個以上有するセグメントに架橋点がなく他のセグメントにより架橋されたゲル状樹脂である場合であっても、架橋点間に上記ポリアルキレングリコールセグメントが存在する場合には、本発明

の加熱消滅性接着シートに用いることができる。更に、上記ポリアルキレングリコールをセグメントとして含む共重合体は鎖延長剤を用いて鎖状にセグメントを連結させていてもよい。

【0016】

上記ポリアルキレングリコールセグメントの分子量の好ましい下限は500、好ましい上限は500万である。500未満であると、凝集力が著しく低下し、皮膜形状を維持できないことがあり、500万を超えると、凝集力が著しく増加して皮膜形成が困難となることがある。

【0017】

上記ポリアルキレングリコールをセグメントとして含む共重合体としては特に限定されず、例えば、ポリメチレングリコール（ポリアセタール）、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリトリメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリブチレングリコール、及び、これら複数のセグメントを含むもの等が挙げられる。また、これより得られる、ポリウレタン、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド等が挙げられる。また、これら、ポリアルキレングリコールセグメントをグラフト鎖に有する（メタ）アクリルポリマーやポリスチレン等のビニル重合体等が挙げられる。これら、複数の樹脂を組み合わせる用いてもよい。

【0018】

上記ポリアルキレングリコール又はポリアルキレングリコールをセグメントとして含む共重合体の数平均分子量の好ましい下限は5000、好ましい上限は500万である。5000未満であると、凝集力が低くなりシート状に成形できないことがあり、500万を超えると、凝集力が高くなりすぎて濡れ性が低下して、十分な接着力が得られないことがある。

【0019】

本発明1の加熱消滅性接着シートは、更に、過酸化物、アゾ系化合物、アゾジカルボンアミド、硫酸鉄、硝酸ナトリウム、ナフテン酸コバルト等の重金属化合物；シュウ酸、リノレイン酸、アスコルビン酸等のカルボン酸類；ハイドロキノンを含む含有してもよい。これらを含むことにより、本発明の加熱消滅性接着シー

トを加熱して消滅させた後の炭化物の残渣の発生を抑制することができる。なかでも、灰分残渣の発生を抑制することができることから、有機過酸化物を含有することが好ましい。

【0020】

上記有機過酸化物としては特に限定されないが、本発明の加熱消滅性接着シートに貯蔵安定性を要する場合には、10時間半減期温度が100℃以上であるものが好適である。10時間半減期温度が100℃以上の有機過酸化物としては、例えば、P-メンタンヒドロキシパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンヒドロキシパーオキサイド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルヒドロキシパーオキサイド、クメンヒドロキシパーオキサイド、t-ヘキシルヒドロキシパーオキサイド、t-ブチルヒドロキシパーオキサイド等のヒドロキシパーオキサイド；ジクミルパーオキサイド、 α 、 α' -ビス(t-ブチルパーオキシ-m-イソプロピルベンゼン)、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、t-ブチルクミルパーオキサイド、ジ-t-ブチルパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(t-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3等のジアルキルパーオキサイド；1, 1-ビス(t-ヘキシルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(t-ヘキシルパーオキシ)シクロヘキサン、1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロデカン、2, 2-ビス(t-ブチルパーオキシ)ブタン、n-ブチル4, 4-ビス(t-ブチルパーオキシ)バレレート、2, 2-ビス(4, 4-ジ-t-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン等のパーオキシケタール；t-ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、t-ブチルパーオキシマレイン酸、t-ブチルパーオキシ3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシラウレート、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(m-トルイルパーオキシ)ヘキサン、t-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、t-ヘキシルパーオキシベンゾエート、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(m-ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、t-ブチルパーオキシアセテート、t-ブチルパーオキシベンゾエート、ビ

スー t-ブチルパーオキシイソフタレート、t-ブチルパーオキシアリルモノカーボネート等のパーオキシエステル等が挙げられる。

【0021】

本発明 1 の加熱消滅性接着シートは、シート形状を維持できる範囲で液状樹脂を含有していてもよい。液状樹脂を含有することにより、本発明の加熱消滅性接着シートの消滅開始温度を下げることができ、150℃を越えると速やかに消滅させることができる。上記液状樹脂としては、加熱消滅性接着シートの形状維持、消滅温度を考慮して沸点が100℃以上の化合物であれば特に限定されず、例えば、ポリエチレングリコールオリゴマー、ポリプロピレンオリゴマー、ポリテトラメチレングリコールオリゴマー、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、グリセリンモノオレイル酸エステル等が挙げられる。

【0022】

本発明 1 の加熱消滅性接着シートは、酸化チタン、アルミナ、コロイダル炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸マグネシウム、シリカ、表面処理シリカ、珪酸カルシウム、無水珪素、含水珪素、マイカ、表面処理マイカ、タルク、クレー、表面処理タルク、窒化ホウ素、窒化アルミナ、窒化炭素、カーボンブラック、ホワイトカーボン、ガラス短繊維、ガラスビーズ、ガラスバルーン、シラスバルーン、アクリルビーズ、ポリエチレンビーズ等のフィラー類を含有してもよい。これらを含有することにより、シートの凝集力が向上する。ただし、これらは必ず無機残渣となるものであることから、その含有量は必要最小限に抑えるべきである。

【0023】

本発明 1 の加熱消滅性接着シートは、シランカップリング剤を含有してもよい。上記シランカップリング剤としては、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-

(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N,N'-ビス-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]エチレンジアミン、N,N'-ビス-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]エチレンジアミン、N,N'-ビス-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]ヘキサエチレンジアミン、N,N'-ビス-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]ヘキサエチレンジアミン等が挙げられる。

【0024】

本発明1の加熱消滅性接着シートは、チタンカップリング剤を含有してもよい。上記チタンカップリング剤としては、例えば、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルー n -ドデシルベンゼンスルホニルチタネート、イソプロピルトリス(ジオクチルピロホスフェート)チタネート、テトライソプロピルビス(ジオクチルホスファイト)チタネート、テトライソプロピルビス(ジトリデシルホスファイト)チタネート、テトラ(2,2-ジアリルオキシメチルー1-ブチル)ビス(ジトリドデシル)ホスファイトチタネート、ビス(ジオクチルピロホスフェート)オキシアセテートチタネート、ビス(ジオクチルピロホスフェート)エチレンチタネート、イソプロピルトリ(N-アミノエチルーアミノエチル)チタネート等が挙げられる。

【0025】

本発明1の加熱消滅性接着シートは、シートの粘着性を高める目的でロジン系、ロジンエステル系、不均化ロジンエステル系、水添ロジンエステル系、重合ロジンエステル系、テルペン樹脂系、テルペンフェノール樹脂系、芳香族変性テルペン樹脂系、C5・C9石油樹脂系、水添石油樹脂系、フェノール樹脂系、クマロン-インデン樹脂系、ケトン樹脂系、キシレン樹脂系等の粘着付与樹脂を含有してもよい。

【0026】

本発明1の加熱消滅性接着シートは、更に、用途、用法に応じて、タレ防止剤、酸化防止剤、老化防止剤、紫外線吸収剤、溶剤、香料、顔料、染料等を含有してもよい。

【0027】

上記ポリアルキレングリコールは、軟らかい樹脂であることから単独ではシート形状を維持することができない。従って、本発明 1 の加熱消滅性接着シートはポリエチレンテレフタレートシート、ポリイミドシート等の耐熱性樹脂シート；金属フィルム等の基材により補強したサポートタイプとして用いる。また、紙、プラスチック又はガラス等を素材とする織布又は不織布にポリアルキレングリコール又はポリアルキレングリコールをセグメントとして含む共重合体を含浸させてシート形状を維持させてもよい。なお、ポリアルキレングリコールをセグメントとして含む共重合体の多くも、同様に柔らかく単独ではシート形状を維持することができないことから、基材により補強してシート形状とする。

【0028】

本発明 1 の加熱消滅性接着シートは、100℃以下の温度ではシート形状を維持し、かつ、150～300℃の温度に加熱することにより10分以内にシート重量の95%以上が消滅する。

【0029】

本明細書において、100℃以下の温度ではシート形状を維持するとは、100℃以下の温度で使用した場合にコールドフローによる樹脂のシミ出しが実質的でないことを意味する。

【0030】

また、本明細書において、150～300℃の温度に加熱することにより10分以内にシート重量の95%以上が消滅するとは、150～300℃の温度に加熱してから10分以内に、樹脂成分が気体に分解することにより加熱前の有していたシート重量の95%以上を失うことを意味する。

【0031】

本発明 2 は、架橋されたポリアルキレングリコール又はポリアルキレングリコールをセグメントとして含む架橋された共重合体からなる加熱消滅性接着シートであって、100℃以下の温度ではシート形状を維持し、かつ、150～300℃の温度に加熱することにより10分以内にシート重量の95%以上が消滅する加熱消滅性接着シートである。

【0032】

架橋されたポリアルキレングリコール又はポリアルキレングリコールをセグメントとして含む架橋された共重合体は、単独でもシート形状を維持することができる。

【0033】

なお、ポリアルキレングリコール又はポリアルキレングリコールをセグメントとして含む共重合体については本発明1の場合と同様である。

上記架橋としては特に限定されず、物理架橋であっても、化学架橋であってもよい。

【0034】

上記ポリアルキレングリコールをセグメントとして含む共重合体を物理架橋させる方法としては、例えば、共重合セグメントとして結晶性セグメントを選択し結晶化させる方法や、高分子量セグメントを用いて分子鎖の絡み合いを増やす方法や、水酸基やアミノ基、アミド基等の官能基を有するセグメントを用いて水素結合を形成させる方法等が挙げられる。

【0035】

上記ポリアルキレングリコールをセグメントとして含む共重合体を化学架橋させる方法としては、例えば、ポリアルキレングリコールセグメントと架橋性官能基を有する樹脂を用い、この架橋性官能基により架橋させる方法等が挙げられる。

【0036】

上記ポリアルキレングリコールセグメントと架橋性官能基を有する樹脂としては、例えば、加水分解性シリル基とポリアルキレングリコールセグメントを有する樹脂；（メタ）アクリロイル基、スチリル基等の重合性不飽和基とポリアルキレングリコールセグメントを有する樹脂；エポキシ基とポリアルキレングリコールセグメントを有する樹脂；オキセタニル基とポリアルキレングリコールセグメントを有する樹脂；イソシアネート基とポリアルキレングリコールセグメントを有する樹脂等が挙げられる。なかでも、加水分解性シリル基とポリアルキレングリコールセグメントを有する樹脂が好ましい。これらポリアルキレングリコールセグメントと架橋性官能基を有する共重合体は単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0037】

上記、加水分解性シリル基とポリアルキレングリコールセグメントを有する樹脂のうち市販されているものとしては、例えば、鐘淵化学工業社製の商品名MSポリマーとしてMSポリマーS-203、S-303、S-903等、サイリルポリマーとして、サイリルSAT-200、MA-403、MA-447等、エピオンとしてEP103S、EP303S、EP505S等、旭硝子社製のエクセスターESS-2410、ESS-2420、ESS-3630等が挙げられる。

【0038】

上記（メタ）アクリロイル基やスチリル基等の重合性不飽和基とポリアルキレングリコールセグメントを有する樹脂としては、例えば、 α ， ω -ジ（メタ）アクリロイルオキシポリプロピレングリコール、 α ， ω -ジ（メタ）アクリロイルオキシポリエチレングリコール、 α -（メタ）アクリロイルオキシポリプロピレングリコール、 α -（メタ）アクリロイルオキシポリエチレングリコール等が挙げられる。このうち市販されているものとしては、例えば、日本油脂製ブレンマーシリーズ、新中村化学社製NKエステルMシリーズ、同社製NKエステルAMPシリーズ、同社製NKエステルBPEシリーズ、同社製NKエステルAシリーズ、同社製NKエステルAPGシリーズ、東亜合成社製アロニックスM-240、東亜合成社製アロニックスM-245、東亜合成社製アロニックスM-260、東亜合成社製アロニックスM-270、第一工業製薬製PEシリーズ、同社製BPEシリーズ、同社製BPPシリーズ、共栄社化学社製ライトエステル4EG、同社製ライトエステル9EG、同社製ライトエステル14EG、同社製ライトアクリレートMTG-A、同社製ライトアクリレートDPM-A、同社製ライトアクリレートP-200A同社製ライトアクリレート9EG、同社製ライトアクリレートBP-EPA等が挙げられる。

【0039】

上記エポキシ基とポリアルキレングリコールセグメントを有する樹脂のうち市販されているものとしては、例えば、共栄社化学社製エポライトシリーズ等が挙げられる。

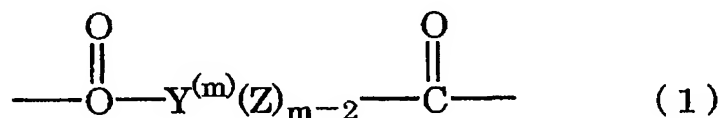
【0040】

上記イソシアネート基とポリアルキレングリコールセグメントを有する樹脂は、例えば、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、TDI、MDI等のジイソシアネートとポリプロピレングリコールとをイソシアネートモル量を水酸基モル量より多めにした条件下でウレタン化反応すること等により得ることができる。

上記加水分解性シリル基とポリアルキレングリコールセグメントを有する樹脂を架橋させる架橋剤としては、例えば、下記式(1)で表される官能基を有する光反応性触媒、紫外線や可視光により酸が発生する光カチオン開始剤、有機金属化合物、アミン系化合物、酸性リン酸エステル、テトラアルキルアンモニウムハライド（ハライド：フルオリド、クロライド、ブロマイド、ヨウダイド）、カルボキシル基等の有機酸、塩酸、硫酸、硝酸等の無機酸等が挙げられる。なかでも、下記式(1)で表される官能基を有する光反応性触媒が好適である。

【0041】

【化3】



【0042】

式(1)中、 m は2～5の整数を表し、 $\text{Y}^{(m)}$ は周期表のIVB族、VB族又はVIB族の原子を表し、 Z は水素基、炭化水素基、メルカプト基、アミノ基、ハロゲン基、アルコキシ基、アルキルチオ基、カルボニルオキシ基又はオキシ基を表す。

【0043】

上記式(1)で表される官能基を有する光反応触媒は、上記式(1)で表される官能基のうち、異なるものを複数種有していてもよい。

上記一般式(1)で表される官能基としては、例えば、酸素、硫黄、窒素、リン及び炭素からなる群より選択される $\text{Y}^{(m)}$ で示される原子に対し、カルボニル基が2個結合した化合物であって、 $\text{Y}^{(m)}$ で示される原子の価数に応じて適宜、 Z で示される炭化水素基又はオキシド基を有するもの等が挙げられる。

【0044】

上記炭化水素基としては、例えば、脂肪族系炭化水素基、不飽和脂肪族系炭化水素基、芳香族系炭化水素基等が挙げられる。これらの炭化水素基は、本発明の目的を阻害しない範囲でアミノ基、水酸基、エーテル基、エポキシ基、重合性不飽和基、ウレタン基、ウレア基、イミド基、エステル基等の置換基を有していても良い。また、異なる炭化水素基を組み合わせ用いてもよい。

【0045】

上記一般式(1)で表される官能基を有する光反応触媒は、環状化合物であってもよい。このような環状化合物としては、例えば、環状鎖の中に1個又は2個以上の同種又は異種の上記一般式(1)で表される官能基を有する化合物等が挙げられる。更に、複数個の同種又は異種の上記環状化合物を適当な有機基で結合した化合物や、複数個の同種又は異種の上記環状化合物をユニットとして少なくとも1個以上含む双環化合物等も用いることができる。

【0046】

上記一般式(1)で表される官能基を有する光反応触媒としては、 $Y^{(m)}$ で表される原子が酸素原子の場合には、例えば、酢酸無水物、プロピオン酸無水物、ブチル酸無水物、イソブチル酸無水物、バレリック酸無水物、2-メチルブチル酸無水物、トリメチル酢酸無水物、ヘキサン酸無水物、ヘプタン酸無水物、デカン酸無水物、ラウリル酸無水物、ミリスチリル酸無水物、パルミチン酸無水物、ステアリル酸無水物、ドコサン酸無水物、クロトン酸無水物、アクリル酸無水物、メタクリル酸無水物、オレイン酸無水物、リノレイン酸無水物、クロロ酢酸無水物、ヨード酢酸無水物、ジクロロ酢酸無水物、トリフルオロ酢酸無水物、クロロジフルオロ酢酸無水物、トリクロロ酢酸無水物、ペンタフルオロプロピオン酸無水物、ヘプタフルオロブチル酸無水物、コハク酸無水物、メチルコハク酸無水物、2,2-ジメチルコハク酸無水物、イソブチルコハク酸無水物、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸無水物、ヘキサヒドロ-4-メチルフタル酸無水物、イタコン酸無水物、1,2,3,6-テトラヒドロフタル酸無水物、3,4,5,6-テトラヒドロフタル酸無水物、マレイン酸無水物、2-メチルマレイン酸無水物、2,3-ジメチルマレイン酸無水物、1-シクロペンテン-1,2-ジカ

ルボン酸無水物、グルタル酸無水物、1-ナフチル酢酸無水物、安息香酸無水物、フェニルコハク酸無水物、フェニルマレイン酸無水物、2,3-ジフェニルマレイン酸無水物、フタル酸無水物、4-メチルフタル酸無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸ジ無水物、4,4'-(ヘキサフルオロプロピリデン)ジフタル酸無水物、1,2,4,5-ベンゼンテトラカルボン酸無水物、1,8-ナフタレンジカルボン酸無水物、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸無水物等；マレイン酸無水物とラジカル重合性二重結合を持つ化合物の共重合体として、例えば、マレイン酸無水物と(メタ)アクリレートの共重合体、マレイン酸無水物とスチレンの共重合体、マレイン酸無水物とビニルエーテルの共重合体等が挙げられる。これらのうち市販品としては、例えば、旭電化社製のアデカハードナーEH-700、アデカハードナーEH-703、アデカハードナーEH-705A；新日本理化社製のリカシッドTH、リカシッドHT-1、リカシッドHH、リカシッドMH-700、リカシッドMH-700H、リカシッドMH、リカシッドSH、リカレジンTMEG；日立化成社製のHN-5000、HN-2000；油化シェルエポキシ社製のエピキュア134A、エピキュアYH306、エピキュアYH307、エピキュアYH308H；住友化学社製のスミキュアーMS等が挙げられる。

【0047】

上記一般式(1)で表される官能基を有する光反応触媒としては、Y^(m)で表される原子が窒素原子の場合には、例えば、コハク酸イミド、N-メチルコハク酸イミド、 α , α -ジメチルー β -メチルコハク酸イミド、 α -メチルー α -プロピルコハク酸イミド、マレイミド、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-プロピルマレイミド、N-tert-ブチルマレイミド、N-ラウリルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-(2-クロロフェニル)マレイミド、N-ベンジルマレイミド、N-(1-ピレニル)マレイミド、3-メチルーN-フェニルマレイミド、N, N'-1,2-フェニレンジマレイミド、N, N'-1,3-フェニレンジマレイミド、N, N'-1,4-フェニレンジマレイミド、N, N'-(4-メチルー1,3-フェニレン)ビスマレイミド、1,1'-(メチレンジー1,4-フェニレン)ビスマ

レイミド、フタルイミド、N-メチルフタルイミド、N-エチルフタルイミド、N-プロピルフタルイミド、N-フェニルフタルイミド、N-ベンジルフタルイミド、ピロメリット酸ジイミド等が挙げられる。

【0048】

上記一般式(1)で表される官能基を有する光反応触媒としては、Y^(m)で表される原子がリン原子の場合には、例えば、ビス(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチル-ペンチルフォスフィンオキシド、ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキシド等が挙げられる。

【0049】

上記一般式(1)で表される官能基を有する光反応触媒としては、Y^(m)で表される原子が炭素原子の場合には、例えば、2, 4-ペンタンジオン、3-メチル-2, 4-ペンタンジオン、3-エチル-2, 4-ペンタンジオン、3-クロロ-2, 4-ペンタンジオン、1, 1, 1-トリフルオロ-2, 4-ペンタンジオン、1, 1, 1, 5, 5, 5-ヘキサフルオロ-2, 4-ペンタンジオン、2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオン、1-ベンゾイルアセトン、ジベンゾイルメタン等のジケトン類；ジメチルマロネート、ジエチルマロネート、ジメチルメチルマロネート、テトラエチル1, 1, 2, 2-エタンテトラカルボン酸等のポリカルボン酸エステル類；メチルアセチルアセトナート、エチルアセチルアセトナート、メチルプロピオニルアセテート等の α -カルボニル-酢酸エステル類等が挙げられる。

【0050】

上記一般式(1)で表される官能基を有する光反応触媒のなかでも、ジアシルフォスフィンオキシド又はその誘導体は、消滅後の残渣が極めて少ないことから特に好適に用いられる。

【0051】

上記一般式(1)で表される官能基を有する光反応触媒の配合量の好ましい使用量としては、上記加水分解性シリル基とポリアルキレングリコールセグメントを有する樹脂100重量部に対して0.01重量部、好ましい上限は30重量部で

ある。0.01重量部未満であると、光反応性を示さなくなることがあり、30重量部を超えると、加水分解性シリル基とポリアルキレングリコールセグメントを有する樹脂を含有する組成物の光透過性が低下して、光を照射しても表面のみが架橋、硬化し、深部は架橋、硬化しないことがある。より好ましい下限は0.1重量部、より好ましい下限は20重量部である。

【0052】

上記有機金属化合物として、例えば、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫オキサイド、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫フタレート、ビス（ジブチル錫ラウリン酸）オキサイド、ジブチル錫ビスアセチルアセトナート、ジブチル錫ビス（モノエステルマレート）、オクチル酸錫、ジブチル錫オクトエート、ジオクチル錫オキサイド等の錫化合物、テトラ-*n*-ブトキシチタネート、テトライソプロポキシチタネート等のアルキルオキシチタネート等が挙げられる。

【0053】

上記重合性不飽和基とポリアルキレングリコールセグメントを有する樹脂を架橋させる架橋剤としては、例えば、過酸化物、アゾ化合物等の熱ラジカル型開始剤；紫外線や可視光による光ラジカル開始剤；熱又は光ラジカル開始剤とメルカプト基を複数個持つ化合物を組み合わせる開始剤系等が挙げられる。

【0054】

上記熱ラジカル開始剤としては、例えば、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド、1,1,3,3-テトラメチルブチルハイドロパーオキサイド、キユメンハイドロパーオキサイド、*tert*-ヘキシルハイドロパーオキサイド、*tert*-ブチルハイドロパーオキサイド等のハイドロパーオキサイド類、 α , α' -ビス（*tert*-ブチルペルオキシ-*m*-イソプロピル）ベンゼン、ジキユミルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ビス（*tert*-ブチルパーオキシ）ヘキサン、*tert*-ブチルキユミルパーオキサイド、ジ-*tert*-ブチルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ビス（*tert*-ブチルパーオキシ）ヘキシン-3等のジアルキルパーオキサイド類；ケトンパーオキサイド類、パーオキシケタール類、ジアシルパーオキサイド類、パーオキシジカーボネート類、パーオキシエステル類等の有機過酸化物、又は、2,2'-アゾビス

イソブチロニトリル、1, 1' - (シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2, 2' - アゾビス (2-シクロプロピルプロピオニトリル)、2, 2' - アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル) 等のアゾ化合物等が挙げられる。

【0055】

上記光ラジカル開始剤としては、例えば、4 - (2-ヒドロキシエトキシ) フェニル (2-ヒドロキシ-2-プロピル) ケトン、 α -ヒドロキシ- α , α' -ジメチルアセトフェノン、メトキシアセトフェノン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン等のアセトフェノン誘導体化合物；ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル等のベンゾインエーテル系化合物；ベンジルジメチルケタール等のケタール誘導体化合物；ハロゲン化ケトン；アシルフォスフィンオキシド；アシルフォスフォナート；2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-N, N-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-1-ブタノン；ビス (2, 4, 6-トリメチルベンゾイル) -フェニルフォスフィンオキシドビス- (2, 6-ジメトキシベンゾイル) -2, 4, 4-トリメチルペンチルフォスフィンオキシド；ビス (η 5-シクロペンタジエニル) -ビス (ペンタフルオロフェニル) -チタニウム、ビス (η 5-シクロペンタジエニル) -ビス [2, 6-ジフルオロ-3-(1H-ピリ-1-イル)フェニル]-チタニウム；アントラセン、ペリレン、コロネン、テトラセン、ベンズアントラセン、フェノチアジン、フラビン、アクリジン、ケトクマリン、チオキサントン誘導体、ベンゾフェノン、アセトフェノン、2-クロロチオキサンソン、2, 4-ジメチルチオキサンソン、2, 4-ジエチルチオキサンソン、2, 4-ジイソプロピルチオキサンソン、イソプロピルチオキサンソン等が挙げられる。これらは単独で用いられてもよいし、2種以上併用されてもよい。

【0056】

上記エポキシ基とポリアルキレングリコールセグメントを有する樹脂を架橋させる架橋剤としては、例えば、紫外線や可視光により酸が発生する光カチオン開始剤、熱カチオン開始剤、アミン化合物系硬化剤、アミド系硬化剤、酸無水物系硬化剤、メルカプト系硬化剤、ケチミンやDICY等の熱潜在性硬化剤、カルバモ

イルオキシイミノ基等を有する光アミン発生剤等が挙げられる。

【0057】

上記光カチオン触媒としては、例えば、鉄-アレン錯体化合物、芳香族ジアゾニウム塩、芳香族ヨードニウム塩、芳香族スルホニウム塩、ピリジニウム塩、アルミニウム錯体/シラノール塩、トリクロロメチルトリアジン誘導体等が挙げられる。このうち、オニウム塩やピリジニウム塩の対アニオンとしては、例えば、 SbF_6^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 BF_4^- -テトラキス（ペンタフルオロ）ボレート、トリフルオロメタンスルフォネート、メタンスルフォネート、トリフルオロアセテート、アセテート、スルフォネート、トシレート、ナイトレート等が挙げられる。これらの光カチオン触媒のうち市販されているものとしては、例えば、イルガキュアー 261（チバガイギー社製）、オプトマー SP-150（旭電化工業社製）、オプトマー SP-151（旭電化工業社製）、オプトマー SP-170（旭電化工業社製）、オプトマー SP-171（旭電化工業社製）、UVE-1014（ゼネラルエレクトロニクス社製）、CD-1012（サートマー社製）、サンエイド SI-60L（三新化学工業社製）、サンエイド SI-80L（三新化学工業社製）、サンエイド SI-100L（三新化学工業社製）、CI-2064（日本曹達社製）、CI-2639（日本曹達社製）、CI-2624（日本曹達社製）、CI-2481（日本曹達社製）、RHODORSIL PHOTOINITIATOR 2074（ローヌ・プーラン社製）、UVI-6990（ユニオンカーバイド社製）、BBI-103（ミドリ化学社製）、MPI-103（ミドリ化学社製）、TPS-103（ミドリ化学社製）、MDS-103（ミドリ化学社製）、DTS-103（ミドリ化学社製）、NAT-103（ミドリ化学社製）、NDS-103（ミドリ化学社製）等が挙げられる。これらの光カチオン触媒は単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0058】

上記熱カチオン硬化剤としては、例えば、アルキル基を少なくとも1個有するアンモニウム塩、スルホニウム塩、ヨウドニウム塩、ジアゾニウム塩、三フッ化ホウ素・トリエチルアミン錯体等が挙げられる。これらの塩類の対アニオンとしては、例えば、 SbF_6^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 BF_4^- -テトラキス（ペンタフル

オロ) ボレート、トリフルオロメタンスルフォネート、メタンスルフォネート、トリフルオロアセテート、アセテート、スルフォネート、トシレート、ナイトレート等のアニオンが挙げられる。

【0059】

上記光アミン発生剤としては、例えば、カルバモイルオキシイミノ基を有する化合物、コバルトアミン錯体、カルバミン酸-*o*-ニトロベンジル、*o*-アシルオキシム等が挙げられる。

【0060】

上記オキセタニル基とポリアルキレングリコールセグメントを有する樹脂を架橋させる架橋剤としては、例えば、紫外線や可視光により酸が発生する光カチオン開始剤、熱カチオン開始剤を用いることができる。

【0061】

上記イソシアネート基とポリアルキレングリコールセグメントを有する樹脂を架橋させる架橋剤としては、例えば、水酸基を複数個持つ化合物やアミノ基を複数個持つ化合物等の活性水素を複数個持つ化合物が挙げられる。上記水酸基を複数個持つ化合物としては、例えば、エチレングリコール、ブチレングリコール、グリセリン、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、ペンタエリスリトール、ポリエステルポリオール等が挙げられる。上記アミノ基を複数個持つ化合物としては、例えば、ヘキサメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、 α , ω -ジアミノプロピレングリコール等が挙げられる。

【0062】

本発明2の加熱消滅性接着シートは、本発明の目的を阻害しない範囲において、架橋性官能基を有するポリアルキレングリコールセグメントを有する共重合体と同じ反応性中間体を経由する官能基を有する化合物を共重合性又は共架橋性成分として含有してもよい。また、架橋性官能基を有するポリアルキレングリコールセグメントを有する共重合体とは異なる反応性中間体を経由する架橋性又は重合性官能基を有する化合物を共重合性又は共架橋性成分として含有してもよい。更に、これらの2種類の官能基を同時に併せ持つ化合物を含有してもよい。

【0063】

上記共重合性又は共架橋性成分としては、例えば、ラジカル重合性不飽和基を有する化合物が挙げられる。このようなラジカル重合性不飽和基を有する化合物としては、例えば、スチレン、インデン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-クロロスチレン、p-クロロメチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-tert-ブトキシスチレン、ジビニルベンゼン等のスチリル基を持つ化合物；メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、n-ブチル（メタ）アクリレート、tert-ブチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、n-オクチル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、イソノニル（メタ）アクリレート、イソミリスチル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、2-ブトキシエチル（メタ）アクリレート、2-フェノキシエチル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、エポキシアクリレート、ポリエステルアクリレート、ウレタンアクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、5-ヒドロキシペンチル（メタ）アクリレート、6-ヒドロキシヘキシル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシ-3-メチルブチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレー

ト、2-[(メタ) アクリロイルオキシ] エチル 2-ヒドロキシエチルフタル酸
、2-[(メタ) アクリロイルオキシ] エチル 2-ヒドロキシプロピルフタル酸
、下記式(3)で表される化合物、下記式(4)で表される化合物等の(メタ)
アクリロイル基を持つ化合物等が挙げられる。

【0064】

エノールF系エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、クレゾール型エポキシ樹脂、脂肪族環式エポキシ樹脂、臭素化エポキシ樹脂、ゴム変成エポキシ樹脂、ウレタン変成エポキシ樹脂、グリシジルエステル系化合物、エポキシ化ポリブタジエン、エポキシ化SBS（SBSはポリ（スチレンーcoーブタジエンーcoースチレン）共重合体を示す）等が挙げられる。

【0066】

上記共重合性又は共架橋性成分としては、また、例えば、イソシアネート基を有する化合物が挙げられる。このようなイソシアネート基を有する化合物としては、例えば、キシリレンジイソシアネート、トルイレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、ジイソシアン酸フェニルメタン等が挙げられる。

【0067】

第2の本発明の加熱消滅性接着シートは、第1の本発明の加熱消滅性接着シートと同様に、更に、有機過酸化物、液状樹脂、フィラー類、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、粘着付与樹脂、タレ防止剤、酸化防止剤、老化防止剤、紫外線吸収剤、溶剤、香料、顔料、染料等を含有してもよい。

【0068】

本発明2の加熱消滅性接着シートは、基材のないノンサポートタイプであってもよく、離型処理された又はされていない基材の片面又は両面にポリアルキレングリコール又はポリアルキレングリコールをセグメントとして含む共重合体からなる層が形成されたサポートタイプであってもよい。

【0069】

本発明2の加熱消滅性接着シートは、100℃以下の温度ではシート形状を維持し、かつ、150～300℃の温度に加熱することにより10分以内にシート重量の95%以上が消滅する。

【0070】

本発明1及び本発明2の加熱消滅性接着シートは、粘着性～非粘着性までの広い性状に調整することができる。例えば、ポリプロピレングリコールが主成分であれば粘着性が高くなり、また、固形のポリエチレングリコール又はポリテトラメ

チレングリコールの含有量が高くなると粘着性が低くなる。更に、架橋度によっても粘着性を調整することができる。

【0071】

本発明1及び本発明2の加熱消滅性接着シートを製造する方法としては特に限定されず、例えば、溶剤キャスト法、押出塗工法、カレンダー法、UV塗工重合法等の公知の方法を用いることができる。

【0072】

本発明1及び本発明2の加熱消滅性接着シートを溶剤キャスト法により製造する方法としては、例えば、溶剤に原料となる樹脂、必要に応じて架橋剤やフィラー等の添加剤を溶解・分散させ、得られた溶液を離型処理したフィルムにキャストし、溶剤を乾燥除去する方法等が挙げられる。

【0073】

本発明1及び本発明2の加熱消滅性接着シートをホットメルト塗工法により製造する方法としては、例えば、原料となる樹脂、必要に応じて架橋剤やフィラー等の添加剤を加熱混合・分散させ、Tダイ等を通してホットメルト塗工する方法等が挙げられる。

【0074】

本発明1及び本発明2の加熱消滅性接着シートをUV塗工重合法により製造する方法としては、例えば、光架橋性官能基を有する原料樹脂、架橋性官能基に応じて選ばれる開始剤又は架橋剤と必要に応じて充填材等の各種添加剤を混合した組成物を、塗工しながら光開始剤を活性出来る光を照射する方法等を挙げることができる。

【0075】

上記光照射に用いられるランプとしては、例えば、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯ケミカルランプ、ブラックライトランプ、マイクロウェーブ励起水銀灯、メタルハライドランプ等が用いられる。この場合において、光カチオン重合開始剤に感光する波長領域の光が含まれる場合は、適宜フィルター等によって、その光をカットして照射することもできる。

【0076】

また、本発明 1 及び本発明 2 の加熱消滅性接着シートを UV 塗工重合法により製造する場合には、予め原料組成物に増感剤を添加してもよい。上記増感剤としては、例えば、アントラセン誘導体、チオキサントン誘導体等が挙げられる。

【0077】

また、本発明 1 及び本発明 2 の加熱消滅性接着シートを熱重合法により製造する方法としては、例えば、熱架橋性官能基を有する原料樹脂、架橋性官能基に応じて選ばれる開始剤又は架橋剤と必要に応じて充填材等の各種添加剤を混合した組成物を、塗工しながら加熱して重合又は架橋する方法等が挙げられる。この場合の加熱方法としては、例えば、ホットプレート、加熱プレス装置、乾燥オーブン、ヒートガン、赤外線加熱装置、誘電加熱装置、誘導加熱装置、超音波加熱装置等を挙げることができる。なお、用いる架橋性官能基が目的に応じて複数に渡る場合には、複数の製造方法を組み合わせて用いてもよい。

【0078】

本発明 1 及び本発明 2 の加熱消滅性接着シートは、100℃以下の温度では分解が起こりにくくシート形状を維持し、150～300℃という比較的低温域において速やかに分解し固体部分のほとんどが消滅する。このため、加熱することにより、容易に被着体から除くことができ、また、被着体に熱的な影響も少ない。本発明の加熱消滅性接着シートは、例えば、ガラス繊維を仮固定するバインダー等の仮固定材として用いて使用後には加熱して仮固定を解除したり、合わせガラス用中間膜やプラズマディスプレイ熱伝導シート、壁紙、線路のジャリ固定、石材固定、石膏ボード等を固定する粘着剤として用いてリサイクル時には加熱することにより部材を傷めることなく回収できるようにしたり、接点間に介在させたり一方の接点を固定しておき所定温度で消滅して接点を閉じるようにした温度センサーや、金属表面保護シート、防さび用被覆材、研磨したサンプルを一時的に固定するための固定ペーストや固定シート、半導体チップや基板の補強に用いられるアンダーフィルとして用い、必要に応じて加熱して取り除いたり、レーザーアブレーション用レジスト等に用いてレジストパターン形成させたりすることができる。

【0079】

本発明 1, 2 に係る加熱消滅性接着シートの用途は上記に限定されるものではない。この加熱消滅性接着シートは、例えば、被処理物を加工する際に加工部分の周囲の汚染を防止するためのマスキングテープとして好適に用いられる。このようなマスキングテープは、例えば電子部品用基板や電子部品チップにレーザー加工によりエッチングしたり、貫通孔を形成したりする場合に、加工部分の周囲を覆うマスキング材として好適に用いられる。

【0080】

従来、このようなマスキングテープとしては、再剥離性の粘着テープが用いられていたが、再剥離性の粘着テープからなるマスキング材では加工後に剥離する必要がある。これに対して、本発明 1, 2 に係る加熱消滅性接着シートをマスキング材として用いた場合には、加工後に、加熱することにより容易に除去することができる。加えて、本発明 1, 2 に係る加熱消滅性接着シートが透光性を有するように構成されている場合には、加工部分をも覆うようにマスキング材を適用したとしても、レーザー等により加工することができる。従って、加工部分及びその周囲を含めた領域にマスキング材を適用すればよいだけであるため、作業性が高められる。のみならず、本発明 1, 2 に係る加熱消滅性接着シートは、無溶剤でキャストイングし得るため、マスキング材として被処理物表面に容易に適用することができる。

【0081】

【実施例】

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0082】

(実施例 1)

0. 2 L のビーカー中で、アルコキシシリル変性ポリプロピレングリコール（鐘淵化学社製 MS ポリマー S-303）100 g とジアシルフォスフィンオキシド化合物（チバスペシャルティーケミカル社製、イルガキュアー 819）3 g とを、遮光下で 50℃ に加熱して、攪拌棒を用いて均一になるまで混合し、光硬化組成物を調製した。

【0083】

調製した光硬化性組成物をポリエチレン板上及び厚さ $25\ \mu\text{m}$ のアルミニウム板上に $100\ \mu\text{m}$ の厚みになるように塗布した。高圧水銀灯を用いて $365\ \text{nm}$ の紫外線を得られた被塗物に照射強度が強度 $10\ \text{mW}/\text{cm}^2$ となるよう照度を調節して 60 秒間照射した。紫外線を照射後、 80°C で 30 分間養生し、接着シートを得た。

【0084】

(実施例 2)

$0.2\ \text{L}$ のビーカー中で、アルコキシシリル変性ポリプロピレングリコール（鐘淵化学社製 MS ポリマー S-303） $100\ \text{g}$ とジアシルフォスフィンオキシド化合物（チバススペシャルティケミカル社製、イルガキュアー 819） $3\ \text{g}$ とを、遮光下で 80°C に加熱して、攪拌棒を用いて均一になるまで混合し、光硬化組成物を調製した。

【0085】

室温まで冷却した後、更に、有機過酸化物 1，1-ビス（ t -ヘキシルパーオキシ）-3，3，5-トリメチルシクロヘキサン（日本油脂社製、パーヘキサ TMH） $3\ \text{g}$ を加えて調製した光硬化性組成物をポリエチレン板上及び厚さ $25\ \mu\text{m}$ のアルミニウム板上に $100\ \mu\text{m}$ の厚みになるように塗布した。高圧水銀灯を用いて $365\ \text{nm}$ の紫外線を得られた被塗物に照射強度が強度 $10\ \text{mW}/\text{cm}^2$ となるよう照度を調節して 60 秒間照射した。紫外線を照射後、 50°C で 30 分間養生し、接着シートを得た。

【0086】

(比較例 1)

$0.2\ \text{L}$ のビーカー中で、ラウリルメタクリレート $100\ \text{g}$ とジアシルフォスフィンオキシド化合物（チバススペシャルティケミカル社製、イルガキュアー 819） $1\ \text{g}$ とを、遮光下で 50°C に加熱して、攪拌棒を用いて均一になるまで混合した後、窒素を 10 分間バブリングして溶存酸素を除去し、光硬化組成物を調製した。

【0087】

調製した光硬化性組成物を離型処理をしたポリエチレンテレフタレートフィルム上及び厚さ $25\ \mu\text{m}$ のアルミニウム板上に $100\ \mu\text{m}$ の厚みになるように塗布した。高圧水銀灯を用いて、 $365\ \text{nm}$ の紫外線を得られた被塗物に照射強度が強度 $2\ \text{mW}/\text{cm}^2$ となるよう照度を調節して30分間照射して接着シートを得た。

【0088】

(評価)

実施例1、2及び比較例1において作成した接着シートについて、下記の方法により、シートの糸引き、タック感、 150°C 及び 250°C に加熱した場合の消滅までに要する時間について評価した。

結果を表1に示した。

【0089】

(シートの糸引きの評価)

幅 $25\ \text{mm}$ 、厚さ $50\ \mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレート製の細長いシートを接着シートの粘着剤層上に被覆した後、端部からシートを剥離させた。このときに剥離界面に糸引きが生じたかどうかを目視により観察した。

【0090】

(タック感の評価)

接着シートの粘着剤層を指で触り、官能評価によりタック感の有無を評価した。

【0091】

(150°C 及び 250°C に加熱した場合の消滅時間の評価)

アルミニウム板を基材とする接着シートを $5\ \text{mm} \times 5\ \text{mm}$ にカットしたサンプルを、所定の温度に設定したホットプレート上に載せた。目視により粘着剤層が消滅するまでの時間を測定した。また、消滅後にアルミニウム板上に残留した残渣の重量を測定し、加熱による重量の減少率を算出した。

【0092】

【表 1】

	シートの糸引き	タック感	150℃に加熱		250℃に加熱		消滅後のアルミニウム 板の外観
			消滅時間(秒)	重量減少率(%)	消滅時間(秒)	重量減少率(%)	
実施例1	なし	あり	500	96	15	98	僅かに焦げあり
実施例2	なし	あり	500	98	15	99	焦げなし
比較例1	あり	あり	600	70	600	83	僅かに焦げあり

【0093】

【発明の効果】

本発明によれば、通常の使用温度では劣化や分解が起こりにくくシート形状を維持し、比較的低温で加熱することにより短時間のうちに消滅する加熱消滅性接着シートを提供できる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 通常の使用温度では劣化や分解が起こりにくくシート形状を維持し、比較的低温で加熱することにより短時間のうちに消滅する加熱消滅性接着シートを提供する。

【解決手段】 未架橋のポリアルキレングリコール又はポリアルキレングリコールをセグメントとして含む未架橋の共重合体からなり、基材により補強された加熱消滅性接着シートであって、100℃以下の温度ではシート形状を維持し、かつ、150～300℃の温度に加熱することにより10分以内にシート重量の95%以上が消滅する加熱消滅性接着シート。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 2 6 3 3 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 1 7 4]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 9 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市北区西天満 2 丁目 4 番 4 号

氏 名

積水化学工業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.